

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08J 7/04

B32B 9/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99805090.3

[43] 公开日 2001 年 5 月 30 日

[11] 公开号 CN 1297464A

[22] 申请日 1999.4.13 [21] 申请号 99805090.3

[30] 优先权

[32] 1998.4.15 [33] JP [31] 121835/1998

[32] 1999.4.12 [33] JP [31] 104523/1999

[86] 国际申请 PCT/JP99/01969 1999.4.13

[87] 国际公布 WO99/52973 日 1999.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.16

[71] 申请人 吴羽化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 大场弘行 田中英明 佐藤智明

长谷川智久 杂贺彻

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 章鸣玉

权利要求书 1 页 说明书 29 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 阻气性薄膜

[57] 摘要

本发明提供了在选自聚(甲基)丙烯酸及聚(甲基)丙烯酸的部分中和产物的至少一种聚(甲基)丙烯酸系聚合物和聚醇类的混合物形成的成型物层表面涂布含有金属化合物的层而形成的阻气性薄膜及在所述阻气性薄膜的任一表面层叠了塑料薄膜的阻气性层叠薄膜,即,用简便的方法获得的阻气性有所提高的阻气性薄膜。

ISSN 1000-8427 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1. 阻气性薄膜，所述薄膜通过在选自聚(甲基)丙烯酸及聚(甲基)丙烯酸的部分中和产物的至少一种聚(甲基)丙烯酸系聚合物和聚醇类的混合物形成的成型物层表面涂布含有金属化合物的层而形成。

2. 如权利要求 1 所述的阻气性薄膜，其中，成型物层的未涂布含有金属化合物的层的面被固定在基材表面。

3. 如权利要求 1 所述的阻气性薄膜，其中，至少对成型物层进行了热处理。

4. 如权利要求 1 所述的阻气性薄膜，其中，金属化合物为至少一种选自氧化镁、氧化钙、氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钙及氢氧化锌的金属化合物。

5. 如权利要求 1 所述的阻气性薄膜，其中，含有金属化合物的层为金属化合物和树脂的混合物层。

6. 如权利要求 5 的任一项所述的阻气性薄膜，所述薄膜用于杀菌处理。

7. 阻气性层叠薄膜，其特征在于，在权利要求 1~6 的任一项所述的阻气性薄膜的任一表面层叠塑料薄膜。

## 阻气性薄膜

## 技术领域

本发明涉及在特定聚合物形成的成型物层薄膜涂布金属化合物而形成的阻气性薄膜。更具体涉及在聚(甲基)丙烯酸系聚合物和糖类聚醇类的混合物形成的成型物层薄膜涂布金属化合物而形成的阻气性薄膜。进一步涉及氧气等阻气性，特别是在高湿度氛围气中的氧气阻气性良好的阻气性薄膜。该薄膜适用于蒸汽处理和沸腾处理等杀菌处理。

## 背景技术

以往，提高塑料薄膜的阻气性的方法包括在塑料薄膜内部混入作为填充物的无机层状化合物的方法(日本专利公开公报平 9-157406 号)；在塑料薄膜蒸镀无机化合物的方法(日本专利公开公报平 4-366142 号)。前一种方法中，为了显现阻气性，必须添加大量的无机层状化合物，造成基质树脂的透明度和机械强度等性质的劣化。后一种方法中，由于在形成蒸镀薄膜时需将温度设定在高温，所以使树脂层过热而软化，因此，仅限于使用聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺等耐热性树脂。此外，杨氏系数较低的树脂在蒸镀加工时的抗张力较差，会在蒸镀膜上形成裂痕，容易造成阻气性的劣化。

此外，进行蒸镀时必须将系统抽真空，这样操作就比较复杂，且存在装置价格较高的问题。日本专利公开公报平 8-142256 号揭示了至少包含一个在高分子薄膜基材(A)的至少一面上层叠无机材料的蒸镀膜(B)，然后在该蒸镀膜(B)上层叠聚羧酸或其部分中和产物和糖类形成的耐水性薄膜(C)而形成的层叠结构的复合薄膜，以及在该层叠结构的至少一侧设置了含有干燥剂的聚合物层(D)的防潮复合蒸镀膜。但是，由于使用了蒸镀膜，所以存在与前述同样的问题。因此，希望找到一种以更简便的方法获得阻气性薄膜的方法。

本发明着眼于上述问题，其目的是提供以简便的方法获得的阻气性有所提

高的阻气性薄膜。

### 发明的揭示

本发明者们研制了在选自聚(甲基)丙烯酸及聚(甲基)丙烯酸的部分中和产物的至少一种聚(甲基)丙烯酸系聚合物和聚醇类的混合物形成的成型物层表面涂布含有金属化合物的层而形成的阻气性薄膜，解决了前述问题，完成了本发明。此外日本专利公开公报平 8-224825 号揭示了塑料薄膜和金属化合物形成的具有阻气性的层叠体。日本专利公开公报昭 58-128852 号揭示了在塑料薄膜和含有羧基的聚烯烃形成的薄膜中夹入金属化合物而形成的具有良好粘合性的层叠体。这些结构的设计思想都是通过蒸镀或溅射形成连续的金属化合物层。

即，本发明 1 是提供在选自聚(甲基)丙烯酸及聚(甲基)丙烯酸的部分中和产物的至少一种聚(甲基)丙烯酸系聚合物和聚醇类的混合物形成的成型物层表面涂布含有金属化合物的层而形成的阻气性薄膜，以及将前述阻气性薄膜的成型物层的未涂布含有金属化合物的层的面固定在基材表面而获得的阻气性薄膜。发明 1 还提供了至少成型物层经过热处理的阻气性薄膜。发明 1 进一步提供了金属化合物为选自氧化镁、氧化钙、氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钙及氢氧化锌的至少一种金属化合物的阻气性薄膜。前述发明 1 还提供了含有金属化合物的层为金属化合物和树脂的混合物形成的层的阻气性薄膜及用于杀菌处理的阻气性薄膜。本发明 2 提供了在发明 1 的阻气性薄膜的任一表面层叠上塑料薄膜的阻气性层叠薄膜。

### 实施发明的最佳状态

以下，对本发明进行详细说明。

本发明中，在成型物表面涂布的含有金属化合物的层可以仅由金属化合物形成，也可以是将金属化合物混入或分散在树脂中而形成的层(以下称为“金属化合物和树脂的混合物层”)。涂布含有金属化合物的层是指将金属化合物或金属化合物和树脂的混合物的悬浮液涂布或喷雾到成型物层表面，或利用浸渍的方法涂布在成型物层表面，或利用喷粉、喷雾的方法将其粉体涂布在成型物层表面。但不包括利用蒸镀和溅射的涂布方法。

形成于本发明的阻气性薄膜的含有金属化合物的层是通过蒸镀及溅射形成的连续的金属化合物层，其表面的粗糙程度各不相同，可以是非连续相，也可以是连续相。此外，含有金属化合物的层的导入可采用以下所述的喷粉法，以及涂布或喷雾其悬浮液等简便方法。如前所述，由于塑料薄膜限定使用具有耐热性和较高杨氏系数的树脂，通过存在操作复杂和装置价贵等问题的蒸镀及溅射的方法形成的含有金属化合物的层的表面平均粗度(Ra)用 AFM(原子间力显微镜)测定为  $0.0002 \sim 0.002 \mu\text{m}$ 。如果利用后述方法由 TEM(透射型电子显微镜)照片计算，该值为  $0.0001 \sim 0.002 \mu\text{m}$ 。对应于该值，本发明的仅由金属化合物形成的层或金属化合物和树脂的混合物层用 AFM 测得的值一般为  $0.003 \sim 0.03 \mu\text{m}$ ，较好为  $0.003 \sim 0.02 \mu\text{m}$ ，由 TEM 照片算出的值一般为  $0.003 \sim 5 \mu\text{m}$ ，较好为  $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 。

在聚(甲基)丙烯酸系聚合物和聚醇类的混合物形成的成型物层表面涂布了含有金属化合物的层的本发明的薄膜中，通过在成型物层表面涂布含有金属化合物的层，使金属渗入成型物层中。这一事实可通过后述的 EDX(能量分散型 X 射线分光)法确认，其比例(金属原子的计数/氧原子的计数)在仅由金属化合物形成的层或金属化合物和树脂的混合物层与成型物层的界面到成型物层的  $0.1 \mu\text{m}$  深处为  $0.1 \sim 20$ ，较好为  $0.5 \sim 10$ 。该数值越大，说明成型物层中的金属化合物的存在比例越大。

本发明涉及使选自聚(甲基)丙烯酸及聚(甲基)丙烯酸的部分中和产物的至少一种聚(甲基)丙烯酸系聚合物和聚醇类的混合物干燥形成薄膜状成型物层，在该层表面涂布含有金属化合物的层而形成的阻气性薄膜，或将成型物层的未涂布含有金属化合物的层的面固定在基材层上而形成的阻气性薄膜。此外，为了赋予成型物层以耐水性及一定程度的阻气性，最好至少对成型物层进行热处理。另外，成型物层与含有金属化合物的层或金属化合物和树脂的混合物层必须相邻。

#### [聚(甲基)丙烯酸系聚合物]

本发明所用的聚(甲基)丙烯酸系聚合物是指丙烯酸及甲基丙烯酸系聚合物，它们是含有 2 个以上的羧基的羧酸系聚合物和羧酸系聚合物的部分中和产物的总称。聚(甲基)丙烯酸具体包括聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸和甲基

丙烯酸的共聚物或 2 种以上的混合物。也可使用能够溶于水和醇等溶剂，或水和醇的混合溶剂的丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的甲酯、乙酯的共聚物。其中，较好的是丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物和两者的共聚物。从对氧气的阻气性考虑，特别好的是丙烯酸的均聚物和丙烯酸含量较多的丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物。对聚(甲基)丙烯酸系聚合物的数均分子量无特别限定，从容易处理的角度考虑，一般为 1,000~4,000,000，较好为 2,000~250,000。

用碱中和部分聚(甲基)丙烯酸的羧基(即，形成羧酸盐)可获得聚(甲基)丙烯酸的部分中和产物。所用碱包括氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾等碱金属氢氧化物和氢氧化铵等。部分中和产物一般通过在聚(甲基)丙烯酸的水溶液中添加碱使它们进行反应而获得。部分中和产物为碱金属盐或铵盐。碱金属盐以一价金属或铵离子的形式包含在成型物层中。由于使用聚(甲基)丙烯酸的部分中和产物可抑制成型物层因过热而着色，所以，可根据情况加以使用。

通过调节聚(甲基)丙烯酸和碱的用量比，可获得希望的中和度。聚(甲基)丙烯酸的部分中和产物的中和度最好以获得的薄膜对氧气的阻气性为基准进行选择。中和度以式： $\text{中和度}(\%) = (N/N_0) \times 100$  定义，求其值。这里，N 为 1g 被部分中和的聚(甲基)丙烯酸中的被中和的羧基摩尔数， $N_0$  为 1g 部分中和前的聚(甲基)丙烯酸中的羧基摩尔数。

如日本专利公开公报平 7-165942 号所述，作为选自聚(甲基)丙烯酸及聚(甲基)丙烯酸的部分中和产物的至少一种聚(甲基)丙烯酸系聚合物(A)和聚醇系聚合物(B)形成的本发明的成型物层使用的薄膜对氧气的阻气性在薄膜形成时的热处理条件和两种所用的聚合物的混合比例一定的情况下受所用(A)的中和度的影响。使用聚(甲基)丙烯酸作为(A)的情况与使用被中和的聚(甲基)丙烯酸作为(A)的情况相比，后者获得的薄膜对氧气的阻气性有上升的倾向。如果进一步增加中和度，则薄膜对氧气的阻气性在达到最高值(氧气透过度为最小值)后有下降的倾向。在中和度超过 20% 的情况下，薄膜对氧气的阻气性低于使用未中和的聚(甲基)丙烯酸形成的薄膜。

因此，从对氧气的阻气性考虑，形成构成本发明的成型物层时所用的聚(甲基)丙烯酸系聚合物通常是未中和物或中和度在 20% 以下的部分中和产物，更好是未中和物或中和度在 15% 以下的部分中和产物，最好是使用中和度为 1~13 的部分中和产物。

## [聚醇类]

本发明所用的聚醇类是指分子内具有 2 个以上羟基的低分子化合物形成的醇系聚合物，以及聚乙烯醇(PVA)、糖类和淀粉类。前述分子内具有 2 个以上羟基的低分子量化合物包括甘油、乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、季戊四醇、聚乙二醇和聚丙二醇等。另外，PVA 的皂化度一般在 95% 以上，较好在 98% 以上，平均聚合度一般为 300~1500。从与聚(甲基)丙烯酸系聚合物的相溶性考虑，也可使用以乙烯醇为主成分的乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的共聚物。糖类可使用单糖类、低聚糖类和多糖类。上述糖类包括日本专利公开公报平 7-165942 号记载的山梨糖醇、甘露糖醇、卫矛醇、木糖醇和赤藓糖醇等糖醇及各种取代物和衍生物等。这些糖类在水、醇或水和醇的混合溶剂中的溶解性良好。

淀粉类包括在前述多糖类中。本发明所用的淀粉类除了小麦淀粉、玉米淀粉、粘玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、米淀粉、甘薯淀粉、西米淀粉等生淀粉(未变性淀粉)之外，还包括各种经过加工的淀粉。加工淀粉包括物理变性淀粉、发酵变性淀粉、化学分解变性淀粉、化学变性淀粉、使淀粉与单体发生接枝聚合的接枝淀粉等。这些淀粉中，较好的是用酸水解马铃薯淀粉而获得的可溶于水的加工淀粉。更好的是用羟基取代淀粉末端基团(醛基)的糖醇。淀粉类还可以是含水物。上述淀粉类可单独使用，也可 2 种以上组合使用。

从即使在高湿度条件下也能够获得对氧气具有良好阻气性的成型物的角度考虑，聚(甲基)丙烯酸系聚合物和聚醇类的混合比(重量比)较好为 99: 1~20: 80，更好为 95: 5~40: 60，最好为 95: 5~50: 50。

构成本发明的成型物层的调制和成膜法可采用使聚(甲基)丙烯酸系聚合物和聚醇类的混合物中的各种组分溶于水的方法，混合各组分的水溶液的方法，使丙烯酸单体在聚醇类水溶液中聚合的方法，这种情况下，根据需要可在聚合后用碱进行中和。聚(甲基)丙烯酸和糖类形成水溶液的情况下，获得了均匀的混合溶液。除了水之外，还可使用醇等溶剂，或水和醇等的混合溶剂。

在为赋予成型物以耐水性和阻气性而进行热处理的情况下，为使处理容易进行在调制两种聚合物的混合溶液时，可适当添加能够溶于水的无机酸或有机酸的金属盐。所用金属包括锂、钠、钾等碱金属。无机酸或有机酸的金属盐的具体例子包括氯化锂、氯化钠、氯化钾、溴化钠、次磷酸钠(次磷酸钠)、亚磷

酸氢二钠、磷酸二钠、抗坏血酸钠、乙酸钠、苯甲酸钠、次亚硫酸钠等。较好的是选自次磷酸钠(次磷酸钠)和次磷酸钙(次磷酸钙)等次磷酸金属盐(次磷酸金属盐)的至少一种次磷酸金属盐(次磷酸金属盐)。对应于两种聚合物的混合溶液中的固形组分含量,无机酸和有机酸的金属盐的添加量较好为 0.1~40 质量份,更好为 1~30 质量份。

对由上述原料组合物形成成型物层的方法无特别限定,例如,使混合物的水溶液流动在玻璃板及塑料薄膜等支持体(基材)上,干燥后形成皮膜的溶液流铸法,或在用挤压机对混合物的高浓度水溶液施加吐出压力的同时使从细缝流出的水溶液流成薄膜状,然后使含水薄膜在旋转轧辊或传送带上干燥的挤压法,以及将上述水溶液涂布在塑料薄膜上后,在加热条件下拉伸涂布的薄膜的方法等。或者,在基材形状较复杂的情况下,将基材浸入原料组合物的溶液中对基材表面进行涂布的方法等。以上获得的干燥皮膜被称为成型物层。上述成膜方法中,由于溶液流铸法(铸型法、涂布法)容易形成透明度良好的成型物层(干燥皮膜),所以经常被使用。

采用溶液流铸法时,固形组分浓度较好为 1~30 质量%。调制水溶液时,可根据需要适当添加醇等水之外的溶剂和柔软剂等。此外,也可预先在至少一种组分中混合入增塑剂(但分子内具有 2 个以上的羟基的低分子化合物除外)、热稳定剂、蒙脱石类矿物等无机层状化合物等。成型物层的厚度可根据使用目的决定,对其无特别限定,较好为 0.01~100 $\mu\text{m}$ ,更好为 0.1~50 $\mu\text{m}$ 。

涂布法中,利用气刀式涂布器、轻触涂布辊、贴胶涂布机、雕刻滚筒涂布器、逆向滚筒涂布器、浸渍上胶涂布器、模具涂布器等装置或上述组合装置将聚(甲基)丙烯酸和糖类的混合物溶液以希望的厚度涂布在基材形成的金属板、玻璃板、塑料等支持体(基材)上,然后,利用拱形干燥器、直槽干燥器、塔式干燥器、无接触热风干燥器、滚筒干燥器等装置或上述组合装置进行热风吹拂和红外线照射等,使水分蒸发而干燥,形成皮膜(成型物)。

接着,在固定在基材上的成型物层表面涂布作为含有金属化合物的层的仅由金属化合物形成的层或金属化合物和树脂的混合物层。组成金属化合物的金属包括锂、钠、钙、铷、铯等碱金属,铍、镁、钙、锶、钡等碱土金属,锌等氧化值为+2 的过渡金属。此外,所用金属化合物的种类包括金属单体,也包括氧化物、氢氧化物、卤化物、碳酸盐等无机盐,羧酸盐、磺酸盐等有机盐和



聚(甲基)丙烯酸盐等多酸盐等。其中,较好的是碱土金属或氧化值为+2的过渡金属的氧化物、氢氧化物和碳酸盐。从与成型物的粘合性和容易处理考虑,更好的是选自氧化镁、氧化钙、氢氧化镁、氢氧化钙、氧化锌、氢氧化锌、碳酸镁、碳酸钙等的至少一种金属化合物。金属化合物的形状最好为粒状。

对上述含有金属化合物的层的涂布方法无特别限定,只要含有金属化合物的层与成型物层相邻即可。涂布仅由金属化合物形成的层时,可利用使金属化合物粉化的方法,使金属化合物分散于溶剂的方法,用凹印滚筒涂布器、逆向滚筒涂布器、浸渍上胶涂布器或模具涂布器等涂布成型物层表面的方法,以及用喷雾器喷雾悬浮液的方法等。本发明中,金属化合物粒子层不一定要连续形成,也可不连续。

对悬浮液的溶剂无特别限定,可使用水、各种溶剂和各种混合溶剂。从金属化合物的粉体分散性、涂布性和处理性考虑,所用溶剂可从醇、脂肪族烃类、芳香族化合物中任意选择。较好的是碳原子数在10以下的醇。上述仅由金属化合物形成的层的涂布不必象蒸镀膜那样全部覆盖,金属化合物的涂布量较好为  $0.01\text{g}\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ , 更好为  $0.03\text{g}\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ , 最好为  $0.06\text{g}\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ 。如果超过最大值,金属化合物会发生飞散而无法涂布,如果低于最低值,则无法显现足够的阻气性。

为金属化合物和树脂的混合物层时,所用树脂为选自醇酸树脂、三聚氰胺树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、硝基纤维素、环氧树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、氨基树脂、含氟树脂、异氰酸酯中的至少1种。金属化合物和树脂的重量比例(金属化合物/树脂)一般为  $0.01\sim 1000$ , 更好为  $0.01\sim 100$ 。金属化合物和树脂的混合物可溶于或分散在树脂的有机溶剂中,作为悬浮液涂布或喷雾。采用金属化合物与树脂的混合物和仅用金属化合物的情况相比,具有更容易对成型物进行均匀涂布的优点。形成分散液和悬浮液时可使用前述仅用了金属化合物时所列举的溶剂。金属化合物和树脂的混合物层的涂布量以金属化合物计,较好为  $0.03\text{g}\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ , 更好为  $0.06\text{g}\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ , 最好为  $0.06\text{g}\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ 。

金属化合物的涂布面的表面平均粗度( $R_a$ )比用AFM测定的  $0.003\mu\text{m}$  和从TEM照片算出的  $0.003\mu\text{m}$  小时通过蒸镀和溅射形成层,但除了所用树脂受耐热性和高杨氏系数限制之外,还必须在系统为真空的条件下进行操作,所以存在操作复杂和装置价格较高等问题。( $R_a$ )值超过用AFM测定的  $0.03\mu\text{m}$  和从

TEM 照片算出的  $5\mu\text{m}$  时, 成型物和含有金属化合物的层的粘合性较差, 不具备实用性。此外, 本发明的包含涂布了含有金属化合物的层的由聚(甲基)丙烯酸系聚合物和聚醇类的混合物形成的成型物层的阻气性薄膜, 以及在上述阻气性薄膜上层叠塑料薄膜而形成的层叠的阻气性薄膜的成型物层中存在金属原子, 这可通过后述的 EDX 确认, 其比例(金属原子计数/氧原子计数)在仅由金属化合物形成的层或金属化合物和树脂的混合物层与成型物层的界面到成型物层的  $0.1\mu\text{m}$  深处为  $0.1\sim 20$ , 较好为  $0.5\sim 10$ 。如果小于  $0.1$ , 则不能够显现足够的阻气性, 如果超过  $20$ , 则成型物层被破坏, 也无法显现足够的阻气性。

为了达到提高固定在基材表面的成型物层的耐水性和阻气性, 至少可对成型物层进行热处理。也可在特定条件下, 对在成型物表面涂布了金属化合物的成型物进行热处理, 也可在对成型物进行热处理后, 再在成型物层表面涂布金属化合物。

固定在基材表面的成型物层包括将未在成型物层上涂布含有金属化合物的层的成型物层固定在基材上的状态, 以及将成型物从基材表面剥离的状态。对作为基材使用的材质无特别限定, 可使用金属板、玻璃板和塑料薄膜等。较好为塑料薄膜, 最好是根据热处理温度和使用目的(例如, 杀菌处理用等), 从聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯树脂, 尼龙 6、尼龙 66、尼龙 12、尼龙 6·66 共聚物、尼龙 6·12 共聚物、间二甲苯己二酰二胺·尼龙 6 共聚物、非晶质尼龙等聚酰胺, 低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、乙烯·乙酸乙烯共聚物、聚丙烯、乙烯·丙烯酸共聚物、乙烯·丙烯酸盐共聚物、乙烯·丙烯酸乙酯共聚物、聚甲基戊烯等聚烯烃, 聚偏氯乙烯、对聚苯硫等塑料薄膜中选择。此外, 为了提高和成型物层的粘合性, 还可涂布一层增粘剂。

热处理在日本专利公开公报平 8-41218 号记载的热处理条件下进行。即, 使用糖类作为聚醇类时, 最好在满足以下关系式(a)和(b)规定的热处理温度和热处理时间的关系的条件下对成型物进行热处理。

$$(a) \log t \geq -0.0253 \times T + 11.2$$

$$(b) 373 \leq T \leq 573$$

[式中,  $t$  表示热处理时间(分钟),  $T$  表示热处理温度(K)]。

在上述热处理条件下形成的成型物具有耐水性, 且能够获得在  $30^\circ\text{C}$ 、 $80$

%RH 的条件下测得的成型物厚度为  $2\mu\text{m}$  时的氧透过度在  $2.0 \times 10^{-12} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  ( $400 \text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ ) 以下的对氧气具有良好阻气性的成型物薄膜。

例如，将作为成型物的薄膜或基材和薄膜的层叠体，或涂布了含有金属化合物的层的上述成型物层在规定时间内放置在温度一定的炉子中，对其表面进行热处理。也可使成型物层表面与热滚筒接触进行连续地热处理。通过热处理，使所得成型物形成具有耐水性，而且，即使在高湿度条件下也对氧气具有良好阻气性的成型物层。成型物层所具备的耐水性是指成型物层不溶于常温下的水或沸水。具体是指将包含成型物层的薄膜浸泡在沸水中 30 分钟后干燥，若成型物层的厚度在浸泡前的 50% 以上时，成型物便有耐水性。

为了进一步赋予本发明的阻气性薄膜以强度和阻气性，还可使其与塑料薄膜层叠形成阻气性层叠薄膜。对层叠薄膜无特别限定，包括具备纸/聚对苯二甲酸乙二醇酯层/成型物层/金属化合物层/未拉伸聚丙烯层、聚对苯二甲酸酯层/成型物层/金属化合物层/未拉伸聚丙烯层、聚对苯二甲酸乙二醇酯层/成型物层/金属化合物层/直链状低密度聚乙烯层、聚对苯二甲酸酯层/成型物层/金属化合物层/低密度聚乙烯层、聚对苯二甲酸酯层/成型物层/金属化合物层/使用了茂金属催化剂制得的乙烯系共聚物、聚对苯二甲酸酯层/成型物层/金属化合物层/使用了茂金属催化剂制得的丙烯系共聚物、拉伸尼龙层/成型物层/金属化合物层/未拉伸聚丙烯层、拉伸尼龙层/成型物层/金属化合物层/直链状低密度聚乙烯层、拉伸尼龙层/成型物层/金属化合物层/低密度聚乙烯层、拉伸尼龙层/成型物层/金属化合物层/使用了茂金属催化剂制得的乙烯系共聚物、拉伸尼龙层/成型物层/金属化合物层/使用了茂金属催化剂制得的丙烯系共聚物等层结构的层叠薄膜。上述金属化合物层可以是前述的仅由金属化合物形成的层，也可以是金属化合物和树脂的混合物层。

为了获得前述层叠薄膜，可通过插入粘合剂层或不插入粘合剂层，而是采用涂布法、干式层叠法或挤压涂布法等公知的层叠方法，将热塑性树脂形成的塑料薄膜层层叠在基材薄膜或含有金属化合物层的层的表面的单面或双面。采用干式层叠法时，在固定于基材的成型物层及在其上涂布了含有金属化合物的层的阻气性薄膜的含有金属化合物的层或基材的另一表面贴上热塑性树脂形成的塑料表面或片状物。采用挤压涂布法时，在基材层或成型物层上涂布的金

属化合物上熔融压出热塑性树脂，使塑料薄膜层叠，形成层叠薄膜。

从薄膜间的热粘合性考虑，在层叠薄膜的一方外层由层叠体制造袋子时，最好使用能够通过热量、高频或超声波密封的材料(密封剂)。可热封的树脂包括低密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯·乙酸乙烯共聚物、使用了茂金属催化剂制得的乙烯系共聚物、使用了茂金属催化剂制得的丙烯系共聚物、未拉伸聚丙烯、乙烯·丙烯酸共聚物、乙烯·丙烯酸盐共聚物、乙烯·丙烯酸乙酯共聚物等聚烯烃，尼龙 6·66 共聚物、尼龙 6·12 共聚物等尼龙共聚物等。可高频密封的树脂包括聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、尼龙 6、尼龙 66 等。密封方法包括四方密封、三方密封、合掌密封和封筒密封等。

本发明的阻气性薄膜及由该薄膜获得的阻气性层叠薄膜在高湿度氛围气下对氧气具有良好的阻气性，适用于米粉、葡萄酒、木鱼、豆酱、茄汁、点心等遇氧容易变质的食品等的包装材料。特别适用于咖喱粉、焖炖食品、高汤、作料汁、玉米等需要通过蒸汽处理和沸腾处理等杀菌处理的食品等的包装材料。用这些薄膜及层叠薄膜可制成袋子、箱子、小口袋、盖材等。

## 实施例

以下，通过实施例对本发明进行具体说明，但本发明并不仅限于此。

### [氧透过度]

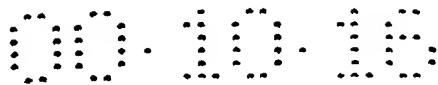
用氧透过试验器(Modern Control 公司制，<sup>TM</sup>OX-TRAN2/20)，在温度为 30℃、相对湿度为 80%的条件下进行测定。由下式及测定结果算出成型物层(含有金属化合物)的氧透过度。

$$1/P_{\text{total}} = 1/P_{\text{sample}} + 1/P_{\text{base}}$$

$P_{\text{total}}$ : 测定结果， $P_{\text{base}}$ : 基材薄膜的氧透过度， $P_{\text{sample}}$ : 成型物层(包含含有金属化合物的层)的氧透过度。

### [耐水性]

使包含固定在基材上的成型物层的 10cm×10cm 见方的试样薄膜在水中沸腾浸泡 30 分钟，按照以下方法由浸泡前后的成型物层厚度评估成型物的耐水性。



当在沸水中浸泡前的薄膜厚度为(Ta) $\mu\text{m}$ , 浸泡后再干燥的薄膜厚度为(Tb) $\mu\text{m}$ , 基材层厚度为(Tc)时, 如果满足 $(Ta-Tb)/(Ta-Tc) \leq 0.5$  的条件, 则表示具备耐水性, 在表中用“○”表示, 如果未满足上式, 则表示不具备耐水性, 用“×”表示。

#### [表面平均粗度(Ra)]

以下有两种方法, 根据试样形态选择适当的测定方法进行测定。当金属化合物或金属化合物混合树脂的表面能够露出时(实施例 1~18 和比较例 1~10), 通过 AFM 求得 Ra。能够象层叠体那样观察截面时, 用 TEM 求得 Ra。这种情况下, 在成型物上涂布了含有金属化合物的层的截面和基材层截面都有两个面, 但采用表面平均粗度较大的一面。

实施例 1~18 及比较例 1~10 用 AFM 法测定结果表示, 实施例 19~58 的用 AFM 法和 TEM 法测定结果表示。

用 AFM 测得的 Ra: 金属化合物层或金属化合物混合树脂层的表面平均粗度

用扫描型探针显微镜(セイコ-电子工业株式会社制, SP13800D 系列)的 AFM(原子间力显微镜)测定蒸镀层、含有金属化合物的层或金属化合物混合树脂层的表面。测定方式: 循环接触方式, 测定范围  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ , 倍率为 4 万倍。从图像中任意选出 10 个截面, 求出 Ra( $\mu\text{m}$ )的平均值。

用 TEM(透射型电子显微镜)测得的 Ra: 由层叠体的截面观察求得表面平均粗度

将层叠薄膜包埋在环氧树脂中, 用低温切片机切成极薄的片, 用 TEM 进行观察。测定倍率是, 蒸镀截面 140 万倍, 金属化合物层或金属化合物混合树脂层截面 4 万倍。此外, 所用试样薄膜都是蒸汽处理前的薄膜。

按照 JIS B0601 的标准, 通过下式从所得图像算出 Ra( $\mu\text{m}$ )。平均线的位置是测定截面中的最高凸部和最低凹部的平均值。测定范围是, 蒸镀截面为  $0.06\mu\text{m}$ , 金属化合物或金属化合物混合树脂层截面为  $2.5\mu\text{m}$ 。

$$Ra = 1/l \int_0^l |f(x)| dx$$

l: 基准长度(mm),  $\int_0^l$ : 积分(积分区间 0~l)

[成型物层内的金属化合物存在比]

对试样薄片照射电子射线，利用发射出的 X 射线的波长，并通过特定元素种类及其量，对成型物层中的深度方向的金属原子的存在量进行定量测定，所用试样为蒸汽处理前的材料。

装置：TEM (透射型电子显微镜，日立制作所株式会社制，HF-2000)

EDX: 能量分散型 X 射线分光器(NORAN 制, VOYAGERIII M3100)

X 射线检测器: Si/Li 半导体检测器

光束直径: 约 100mm $\phi$

测定时间: 50 秒

用获得的包含在成型物层中的金属原子计数除以氧原子计数，求得金属化合物存在比。

(实施例 1~3)

用蒸馏水稀释聚丙烯酸(PAA)(东亚合成株式会社制，30℃时的粘度为 8,000~12,000 厘泊，数均分子量为 150,000)的 25 重量%水溶液，获得 15 重量%的水溶液。在该 PAA 水溶液中添加对应于 PAA 的羧基摩尔数算得的氢氧化钠(和光纯药工业株式会社制，一级)，使其溶解后获得中和度为 5%的部分中和的 PAA 水溶液。然后，在该水溶液中再添加对应于 100 重量份 PAA 固形组分的次磷酸钠一水合物(和光纯药工业株式会社制，特级)2 重量份，获得部分中和的添加了次磷酸钠的 PAA 水溶液。

另外，调制可溶性淀粉(和光纯药工业株式会社制，一级，用酸水解马铃薯淀粉后获得)的 15 重量%水溶液。然后，按照各种重量比混合以上获得的部分中和的添加了次磷酸钠的 PAA 水溶液和淀粉水溶液，获得混合物的水溶液(浓度为 15 重量%)。

用台式涂布器(RK Print-Coat Instruments 公司制，K303PROOFER)在经过拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(PET)(东レ株式会社制，ルミラ S10: 厚度为 12 $\mu$ m)基材上用麦耶棒涂布水溶液，然后，在干燥器中使水分蒸发，获得厚度为 2 $\mu$ m 的干燥皮膜。

使粒径为 0.01 $\mu$ m 的氧化镁(MgO)(和光纯药工业株式会社制)悬浮于乙醇(和光纯药工业株式会社制，特级)，获得浓度为 57g/升的 MgO 的乙醇悬浮液。

采用与前述同样的涂布方法将悬浮液涂布在干燥皮膜上后，用聚乙烯胶带将在干燥皮膜上涂布了 MgO 的拉伸 PET 薄膜固定在厚纸上，在炉中于 180℃ 进行 15 分钟的热处理。在干燥皮膜上涂布 MgO，再进行热处理而获得的薄膜显现出本发明定义的耐水性。对获得的各种耐水性薄膜(厚度为 2.5μm，MgO 堆积层厚度为 0.5μm)的金属化合物涂布条件、热处理条件、耐水性试验和氧透过的测定结果与以下的实施例和比较例的测定结果一起列于表 1。

#### (实施例 4)

除了用聚乙烯醇(PVA)(クラレ株式会社制，聚乙烯醇 105 的聚合度为 500，皂化度在 98% 以上)代替实施例 1~3 的可溶性淀粉，并以 70: 30 的重量比混合部分中和的添加了次磷酸钠的 PAA 水溶液和 PVA 水溶液，获得浓度为 15 重量%的混合物水溶液之外，其他都与实施例 1 相同，获得耐水性薄膜。

#### (实施例 5)

除了用糖醇(东和化成工业株式会社制，PO20)代替实施例 1~3 的可溶性淀粉，并以 70: 30 的重量比混合部分中和的添加了次磷酸钠的 PAA 水溶液和糖醇水溶液，获得浓度为 15 重量%的混合物水溶液之外，其他都与实施例 1 相同，获得耐水性薄膜。

#### (实施例 6~9)

在调制氧化镁悬浮液时，除了分别使用正丁醇(和光纯药工业株式会社制，特级)(实施例 6)作为醇类，乙酸(和光纯药工业株式会社制，特级)(实施例 7)作为羧酸类，乙酸乙酯(和光纯药工业株式会社制，一级)(实施例 8)作为酯类，甲苯(和光纯药工业株式会社制，一级)作为芳香族化合物类之外，其他都与实施例 5 相同，获得耐水性薄膜。

#### (实施例 10 和 11)

除了用氢氧化钙(和光纯药工业株式会社制，一级)(实施例 10)、氧化锌(和光纯药工业株式会社制)(实施例 11)代替氧化镁之外，其他都与实施例 2 相同，获得耐水性薄膜。

## (实施例 12 和 13)

除了分别使用拉伸尼龙(O-Ny)(ユニチカ株式会社制, 标志, 厚度 15 $\mu$ m)(实施例 12), 以及未拉伸聚丙烯薄膜(CPP)(东レ合成薄膜株式会社制, トレフ, ゼン ZK93K, 厚度 70 $\mu$ m)(实施例 13)作为基材薄膜, 且热处理时间如表 1 所示有所变化之外, 其他都与实施例 2 相同, 获得耐水性薄膜。

## (实施例 14~18)

在表 1 所示条件下, 与实施例 1 同样制得耐水性薄膜。即, 用园艺用喷雾器将 MgO 的浓度为 27g/升的乙醇悬浮液喷在成型物层上(实施例 14), 对干燥皮膜进行热处理后, 用麦耶棒涂布 MgO 的乙醇悬浮液(实施例 15)、用麦耶棒涂布 MgO 的水悬浮液(实施例 16)、用ニッカ喷雾器 K-III(ニッカ株式会社制)直接喷雾 MgO 粉体(实施例 17)、用流水洗涤实施例 1 获得的耐水性薄膜, 历时约 20 秒钟(实施例 18)。

## (比较例 1~10)

在表 1 所示条件下, 与实施例 1~3 同样获得薄膜。所得薄膜的耐水性、氧透过度 and 表面平均粗度 Ra 如表 1 所示。



表 1

	基材	成型物原料 混合比 (重量比)	热处理 温度/时间 ℃, min.	粉体涂布条件			量 g/m <sup>2</sup>	热处理 温度/时间 ℃, min.	后处理	耐水性	氧透过度 *3	
				方法	种类	溶剂						
实施例 1	PET	80/20	--	麦耶棒	MgO	EtOH	0.06	180 15	-	○	0.3	0.009
实施例 2	PET	70/30	--	麦耶棒	MgO	EtOH	0.06	160 30	-	○	0.4	0.009
实施例 3	PET	60/40	--	麦耶棒	MgO	EtOH	0.06	180 15	-	○	0.6	0.009
实施例 4	PET	70/30(*1)	--	麦耶棒	MgO	EtOH	0.06	180 15	-	○	0.8	0.009
实施例 5	PET	70/30(*2)	--	麦耶棒	MgO	EtOH	0.06	180 15	-	○	0.4	0.009
实施例 6	PET	70/30	--	麦耶棒	MgO	nEtOH	0.06	180 15	-	○	0.4	0.009
实施例 7	PET	70/30	--	麦耶棒	MgO	乙酸	0.06	180 15	-	○	0.4	0.009
实施例 8	PET	70/30	--	麦耶棒	MgO	乙酸乙酯	0.06	180 15	-	○	0.4	0.009
实施例 9	PET	70/30	--	麦耶棒	MgO	甲苯	0.06	180 15	-	○	0.4	0.009
实施例 10	PET	70/30	--	麦耶棒	Ca(OH) <sub>2</sub>	EtOH	0.06	180 15	-	○	0.4	0.009
实施例 11	PET	70/30	--	麦耶棒	ZnO	EtOH	0.06	180 15	-	○	1.0	0.015
实施例 12	O-Ny	70/30	--	麦耶棒	MgO	EtOH	0.06	160 120	-	○	1.5	0.015
实施例 13	CPP	70/30	--	麦耶棒	MgO	EtOH	0.06	160 120	-	○	0.8	0.009
实施例 14	PET	70/30	--	麦耶棒	MgO	EtOH	0.06	180 15	-	○	0.8	0.009
实施例 15	PET	70/30	180 15	喷雾	MgO	EtOH	0.20	180 15	-	○	0.4	0.013
实施例 16	PET	70/30	180 15	麦耶棒	MgO	EtOH	0.06	180 15	-	○	0.3	0.009
实施例 17	PET	70/30	--	麦耶棒	MgO	水	0.06	--	-	○	0.4	0.009
实施例 18	PET	70/30	--	麦耶棒	MgO	EtOH	0.06	180 15	水洗	○	0.6	0.012
比较例 1	PET	80/20	--	-	-	-	-	180 15	-	○	11.0	0.0004
比较例 2	PET	70/30	--	-	-	-	-	180 15	-	○	6.0	0.0004
比较例 3	PET	60/40	--	-	-	-	-	180 15	-	○	5.0	0.0004
比较例 4	PET	70/30(*1)	--	-	-	-	-	160 30	-	○	8.0	0.0004
比较例 5	PET	70/30(*2)	--	-	-	-	-	180 15	-	○	6.0	0.0004
比较例 6	PET	70/30	--	麦耶棒	TiO <sub>2</sub>	EtOH	0.06	180 15	-	○	6.0	0.02
比较例 7	PET	70/30	--	麦耶棒	Al(OH) <sub>3</sub>	EtOH	0.06	180 15	-	○	5.0	0.02
比较例 8	O-Ny	70/30	--	-	-	-	-	180 15	-	○	380	0.0004
比较例 9	CPP	70/30	--	-	-	-	-	180 15	-	○	380	0.0004
比较例 10	EVOH	80/20	--	麦耶棒	MgO	EtOH	0.06	180 15	-	○	6.0	0.009

70/30(\*1): PAA/PVA=70/30

70/30(\*2): PAA/糖醇=70/30

氧透过度: 单位(cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·24h·atm)、30℃、80%RH

、 实施例 19~58 除了以下各步之外，基本上都与实施例 1~18 相同。在制得涂布了 MgO 的试样薄膜后，在 MgO 涂布面上通过东洋モ-ト-ン株式会社生产的粘合剂 TM-590 和硬化剂 CAT-56 以干式层叠法层叠东レ合成薄膜株式会社生产的未拉伸聚丙烯薄膜(CPP)ZK93K(厚度为 70 $\mu$ m)，粘合剂的厚度为 3 $\mu$ m。所得薄膜全部进行蒸汽处理。用トミ-工业株式会社生产的高压锅 BS-325 进行蒸汽处理，温度为 120℃，时间为 20 分钟。

#### (实施例 19)

除了用东和化成工业株式会社生产的 PO20 代替实施例 1 的可溶性淀粉，并将部分中和的添加了次磷酸钠的 PAA 和 PO20 的组成比从 80: 20 改为 90: 10，以及热处理时炉子的温度和处理时间从传动炉中的 180℃、15 分钟改为用热风 230℃、30 秒钟之外，其他都与实施例 1 相同，所得薄膜在 120℃进行蒸汽处理，历时 20 分钟。

#### (实施例 20)

除了将部分中和的添加了次磷酸钠的 PAA 和 PO20 的组成比从 90: 10 改为 80: 20 之外，其他都与实施例 19 相同。

#### (实施例 21)

除了将部分中和的添加了次磷酸钠的 PAA 和 PO20 的组成比从 90: 10 改为 70: 30 之外，其他都与实施例 19 相同。

#### (实施例 22)

除了将部分中和的添加了次磷酸钠的 PAA 和 PO20 的组成比从 90: 10 改为 60: 40 之外，其他都与实施例 19 相同。

#### (实施例 23)

除了使用与实施例 4 同样的聚乙烯醇(PVA)代替实施例 21 的 PO20 之外，其他都与实施例 21 相同。

## (实施例 24)

除了用和光纯药工业株式会社生产的一级可溶性淀粉作为聚醇来代替 PO20 之外，其他都与实施例 20 相同。

## (实施例 25)

除了用和光纯药工业株式会社生产的一级山梨糖醇作为聚醇来代替 PO20 之外，其他都与实施例 20 相同。

## (实施例 26)

除了用和光纯药工业株式会社生产的一级甘油作为聚醇来代替 PO20 之外，其他都与实施例 22 相同。

## (实施例 27)

除了改变热处理顺序之外，其他都与实施例 20 相同。实施例 20 中，在对部分中和的添加了次膦酸钠的 PAA 和 PO20 形成的干燥皮膜进行热处理后，将 MgO 的乙醇悬浮液涂布在其上，但本实施例是将悬浮液涂布在干燥皮膜上后再进行热处理。

## (实施例 28)

除了将在传动炉中进行热处理的温度和时间改为 160℃和 15 分钟之外，其他都与实施例 21 相同。

## (实施例 29)

除了将在传动炉中进行热处理的温度和时间改为 160℃和 15 分钟之外，其他都与实施例 26 相同。

## (实施例 30)

除了用和光纯药工业株式会社生产的氢氧化镁  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  代替 MgO 之外，其他都与实施例 20 相同。

## (实施例 31)

除了用和光纯药工业株式会社生产的氢氧化钙  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  代替  $\text{MgO}$  之外,其他都与实施例 20 相同。

## (实施例 32)

除了用和光纯药工业株式会社生产的粒径为  $0.02\mu\text{m}$  的氧化锌代替  $\text{MgO}$  之外,其他都与实施例 20 相同。

## (实施例 33)

除了将部分中和的添加了次膦酸钠的 PAA 和 PO20 组成的水溶液涂布在双轴拉伸尼龙薄膜(ユニチカ株式会社制, 标志, 尼龙 6, 厚度  $15\mu\text{m}$ )上而不是涂布在 PET 上, 并将热处理条件改为热风, 温度和时间分别改为  $180^\circ\text{C}$  和 30 秒钟之外, 其他都与实施例 20 相同。

## (实施例 34)

除了将部分中和的添加了次膦酸钠的 PAA 和 PO20 形成的成型物层的厚度从  $2\mu\text{m}$  改为  $1\mu\text{m}$  之外, 其他都与实施例 20 相同。

## (实施例 35)

除了将  $\text{MgO}$  的乙醇悬浮液的浓度从 57g/升改为 5g/升之外, 其他都与实施例 20 相同。

## (实施例 36)

除了用  $\text{MgO}$  和树脂的混合溶液代替  $\text{MgO}$  的乙醇悬浮液涂布在部分中和的添加了次膦酸钠的 PAA 和 PO20 形成的成型物层之外, 其他都与实施例 20 相同。

混合溶液如下所述。所用树脂为东洋モートン株式会社生产的聚酯树脂 AD335AE, 所用硬化剂为上述公司生产的异氰酸酯 CAT-10, 将两者以 10:1 的比例混合。树脂混合物用甲苯/乙酸乙酯的混合溶剂(重量比 1/1)稀释后, 获

得不挥发组分浓度为 10 重量%的树脂溶液。然后，在该溶液中混合入实施例 2 所用的氧化镁，获得氧化镁/树脂的重量比例为 1/1 的溶液。树脂混合物的涂布厚度为 0.2 $\mu$ m。所得层叠薄膜在 40℃、80%RH 的条件下润湿 3 天。

(实施例 37)

除了将氧化镁/树脂的混合比例从 1/1 改为 0.5/1 之外，其他都与实施例 36 相同。

(实施例 38)

用东洋モートン株式会社生产的聚酯树脂 TM-225AE 和硬化剂异氰酸酯 TM-225B 代替树脂 AD-335AE 和东洋モートン株式会社制的硬化剂 CAT-10 的混合树脂，并将树脂混合的重量比改为 16: 1，用乙酸乙酯稀释，使树脂溶液中的挥发组分浓度为 10 重量%之外，其他都与实施例 36 相同。

(实施例 39)

除了将 MgO 和树脂的混合比例从 1/1 改为 0.5/1 之外，其他都与实施例 38 相同。

(实施例 40)

除了使用实施例 4 所用的聚乙烯醇(PVA)代替 PO20 作为聚醇，并将部分中和的添加了次膦酸钠的 PAA 和 PVA 的混合比改为 70: 30 之外，其他都与实施例 36 相同。

(实施例 41)

除了用实施例 1 所用的可溶性淀粉代替 PO20 作为聚乙烯醇，并将部分中和的添加了次膦酸钠的 PAA 和 PVA 的混合比改为 80: 20 之外，其他都与实施例 36 相同。

## (实施例 42)

除了用实施例 25 所用的山梨糖醇代替 PO20 作为聚乙烯醇, 并将部分中和的添加了次膦酸钠的 PAA 和 PVA 的混合比改为 80: 20 之外, 其他都与实施例 36 相同。

## (实施例 43)

除了用实施例 26 所用的甘油代替 PO20 作为聚醇, 并将部分中和的添加了次膦酸钠的 PAA 和甘油的混合比改为 60: 40 之外, 其他都与实施例 36 相同。

## (实施例 44)

除了在 100 重量份氧化锌微粒的聚酯系树脂以 1.5/1(金属化合物/树脂)的重量比形成的分散了氧化锌微粒的悬浮液(住友大阪水泥株式会社制, 透明性紫外线遮光分散液 ZR-133)而不是 MgO 的乙醇悬浮液中混合 4 重量份的硬化剂(大日本油墨株式会社制, DN-980), 然后, 用甲苯/甲基乙基酮=6/4(重量比)的混合溶剂稀释, 调整含有氧化锌的树脂中的不挥发组分浓度, 且获得的树脂涂布厚度为 0.2 $\mu$ m 之外, 其他都与实施例 36 相同。

## (实施例 45)

除了将树脂涂布厚度从 0.2 $\mu$ m 改为 0.1 $\mu$ m 之外, 其他都与实施例 44 相同。

## (实施例 46)

除了将树脂涂布厚度从 0.2 $\mu$ m 改为 0.9 $\mu$ m 之外, 其他都与实施例 44 相同。

## (实施例 47)

除了用与实施例 12 相同的双轴拉伸尼龙薄膜代替基材的 PET 薄膜, 并用传动炉代替热风对成型物层进行热处理, 且将热处理条件改为 180℃ 和 15 分钟之外, 其他都与实施例 44 相同。

## (实施例 48~50)

除将部分中和的添加了次磷酸钠的 PAA 和 PO20 的组成比从 80: 20 改为 90: 10(实施例 48)、70: 30(实施例 49)和 60: 40(实施例 50)之外, 其他都与实施例 44 相同。

## (实施例 51)

除了将部分中和的添加了次磷酸钠的 PAA 和 PO20 组成的成型物层的厚度从 2 $\mu$ m 改为 1 $\mu$ m 之外, 其他都与实施例 44 相同。

## (实施例 52)

除了用传动炉对部分中和的添加了次磷酸钠的 PAA 和 PO20 组成的成型物层进行热处理, 并将热处理温度和时间改为 160℃和 15 分钟之外, 其他都与实施例 44 相同。

## (实施例 53)

除了用传动炉而不是热风对组成比为 60: 40 的部分中和的添加了次磷酸钠的 PAA 和甘油组成的成型物进行热处理, 并将热处理温度和时间改为 160℃和 15 分钟之外, 其他都与实施例 44 相同。

## (实施例 54)

除了用和光纯药工业株式会社生产的氢氧化镁代替氧化镁之外, 其他都与实施例 36 相同。

## (实施例 55)

除了用和光纯药工业株式会社生产的氢氧化钙代替氧化镁之外, 其他都与实施例 36 相同。

## (实施例 56)

除了在基材的 PET 侧层叠 CPP, 而不是在金属化合物侧通过粘合剂层叠

、a.CPP 之外，其他都与实施例 44 相同。

(实施例 57)

除了通过粘合剂层叠厚度为 25 $\mu$ m 的东レ株式会社生产的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜 S10 而不是 CPP 之外，其他都与实施例 44 相同。

(实施例 58)

除了在涂布氧化镁后，再涂布实施例 36 所用的聚酯树脂 AD-335AE 和作为硬化剂的异氰酸酯 CAT-10 的混合树脂溶液之外，其他都与实施例 20 相同。

(比较例 11)

除了未涂布 MgO 和乙醇的悬浮液之外，其他都与实施例 19 相同。

(比较例 12)

除了未涂布 MgO 和乙醇的悬浮液之外，其他都与实施例 20 相同。

(比较例 13)

除了未涂布 MgO 和乙醇的悬浮液之外，其他都与实施例 21 相同。

(比较例 14)

除了未涂布 MgO 和乙醇的悬浮液之外，其他都与实施例 22 相同。

(比较例 15)

除了未涂布 MgO 和乙醇的悬浮液之外，其他都与实施例 25 相同。

(比较例 16)

除了未涂布 MgO 和乙醇的悬浮液之外，其他都与实施例 26 相同。



(比较例 17)

除了未涂布 MgO 和乙醇的悬浮液之外，其他都与实施例 24 相同。

(比较例 18)

除了未涂布 MgO 和乙醇的悬浮液之外，其他都与实施例 23 相同。

(比较例 19)

除了未涂布 MgO 和乙醇的悬浮液之外，其他都与实施例 28 相同。

(比较例 20)

除了未涂布 MgO 和乙醇的悬浮液之外，其他都与实施例 29 相同。

(比较例 21)

除了未涂布 MgO 和乙醇的悬浮液之外，其他都与实施例 33 相同。

(比较例 22)

在乙烯-乙烯醇共聚体的皂化物薄膜(クラレ株式会社制, エバル EP・F, 厚度为 15 $\mu$ m) 上涂布与实施例 36 同样的 MgO 和 AD-335AE 树脂的混合溶液。部分中和的添加了次膦酸钠的 PAA 和聚乙烯醇组成的成型物层内的锌原子的存在量由 TEM-EDX 测得, 并对エバル层内的锌原子的存在量进行测定。

(比较例 23)

除了涂布实施例 1 的 MgO 的乙醇悬浮液而不是涂布 MgO 和 AD-335AE 的混合溶液之外, 其他都与比较例 22 相同。部分中和的添加了次膦酸钠的 PAA 和聚乙烯醇组成的成型物层内的锌浸入量由 TEM-EDX 测得, 并对エバル层内的锌原子的存在量进行测定。

(比较例 24)

实施例 20 中是将 MgO 和乙醇的悬浮液涂布在部分中和的添加了次膦酸钠

- 的PAA和PO20形成的成型物层上，而本比较例是将MgO的乙醇悬浮液涂布在PET侧。

(比较例 25)

除了用尾池工业株式会社生产的蒸镀膜 MOS-TO 进行经过中和的添加了次磷酸钠的 PAA 和 PO20 形成的成型物层的涂布而不是 PET 之外，其他都与实施例 19 相同。

实施例 19～实施例 40 的层叠体的制造条件、层结构如表 2 所示，实施例 41～实施例 58 的层叠体的制造条件和层结构如表 3 所示，比较例 11～25 的层叠体制造条件如表 4 所示，所得层叠体的性状如表 5(实施例 19～50)及表 6(实施例 51～58 及比较例 11～25)所示。

表 2

	1 基材	2 成型物				3 金属化合物, 金属化合物混合树脂				4 层叠	层结构
		Pal*1	混合比	厚度 (μm)	热处理条件*4	金属化合物	树脂	金属化合物/树脂	涂布量 *6		
实施例 19	PET	PO20	90/10	2	前 230℃30 秒	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 20	PET	PO20	80/20	2	前 230℃30 秒	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 21	PET	PO20	70/30	2	前 230℃30 秒	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 22	PET	PO20	60/40	2	前 230℃30 秒	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 23	PET	PVA	70/30	2	前 230℃30 秒	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 24	PET	可溶性淀粉	80/20	2	前 230℃30 秒	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 25	PET	山梨糖醇	80/20	2	前 230℃30 秒	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 26	PET	甘油	60/40	2	前 230℃30 秒	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 27	PET	PO20	80/20	2	后 230℃30 秒	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 28	PET	PO20	70/30	2	前 160℃15 分钟	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 29	PET	甘油	60/40	2	前 160℃15 分钟	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 30	PET	PO20	80/20	2	前 230℃30 秒	Mg(OH) <sub>2</sub>	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 31	PET	PO20	80/20	2	前 230℃30 秒	Ca(OH) <sub>2</sub>	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 32	PET	PO20	80/20	2	前 230℃30 秒	ZnO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 33	O-Ny	PO20	80/20	2	前 180℃30 秒	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 34	PET	PO20	80/20	1	前 230℃30 秒	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 35	PET	PO20	80/20	2	前 230℃30 秒	MgO	-	-	0.7g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 36	PET	PO20	80/20	2	前 230℃30 秒	MgO	-	-	0.06g/m <sup>2</sup>	CPP	①②③④
实施例 37	PET	PO20	80/20	2	前 230℃30 秒	MgO	P*2	1/1	0.2μm	CPP	①②③④
实施例 38	PET	PO20	80/20	2	前 230℃30 秒	MgO	P*2	0.5/1	0.2μm	CPP	①②③④
实施例 39	PET	PO20	80/20	2	前 230℃30 秒	MgO	P*3	1/1	0.2μm	CPP	①②③④
实施例 40	PET	PVA	70/30	2	前 230℃30 秒	MgO	P*3	0.5/1	0.2μm	CPP	①②③④
							P*2	1/1	0.2μm	CPP	①②③④

Pal\*1): 聚醇, P\*2): AD335-AE(聚酯系), P\*3): TM-225AE(聚酯系), \*4): 热处理条件中时间单位为秒的用热风处理, 单位为分钟的用炉子处理, “前”表示在对成型物层进行热处理后涂布金属化合物, “后”表示涂布金属化合物后进行热处理, 涂布量\*6): g/m<sup>2</sup>表示涂布量, μm 表示涂布厚度。

表 3

	①基材	②成型物		③金属化合物, 金属化合物混合树脂			④层叠	层结构
		Pal*1	混合比 厚度 ( $\mu\text{m}$ )	热处理条件*4	金属 化合物	树脂 物/树脂		
实施例 41	PET	可溶性淀粉	80/20	2 前 230°C30 秒	MgO	P*2 1/1	CPP	①②③④
实施例 42	PET	山梨糖醇	80/20	2 前 230°C30 秒	MgO	P*2 1/1	CPP	①②③④
实施例 43	PET	甘油	60/40	2 前 230°C30 秒	ZnO	P*2 1/1	CPP	①②③④
实施例 44	PET	PO20	80/20	2 前 230°C30 秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
实施例 45	PET	PO20	80/20	2 前 230°C30 秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
实施例 46	PET	PO20	80/20	2 前 230°C30 秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
实施例 47	O-Ny	PO20	80/20	2 前 180°C15 分钟	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
实施例 48	PET	PO20	90/10	2 前 230°C30 秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
实施例 49	PET	PO20	70/30	2 前 230°C30 秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
实施例 50	PET	PO20	60/40	2 前 230°C30 秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
实施例 51	PET	PO20	80/20	1 前 230°C30 秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
实施例 52	PET	PO20	80/20	2 前 160°C15 分钟	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
实施例 53	PET	甘油	60/40	2 前 160°C15 分钟	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
实施例 54	PET	PO20	80/20	2 前 230°C30 秒	Mg(OH) <sub>2</sub>	P*2 1/1	CPP	①②③④
实施例 55	PET	PO20	80/20	2 前 230°C30 秒	Ca(OH) <sub>2</sub>	P*2 1/1	CPP	①②③④
实施例 56	PET	PO20	80/20	2 前 230°C30 秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	④①②③
实施例 57	PET	PO20	80/20	2 前 230°C30 秒	ZnO	P*5 1.5/1	PET	①②③④
实施例 58	PET	PO20	80/20	2 前 230°C30 秒	涂布 MgO0.7g/m <sup>2</sup> 后, 涂布 0.2 $\mu\text{m}$ P*2			①②③④

P\*5): ZR-13(聚酯系)

表 4

	①基材	②成型物			③金属化合物， 金属化合物混合树脂				④层叠	层结构
		Pal*1	PAA 含量%	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	热处理条件*4	金属 化合物	树脂	金属化合 物/树脂		
比较例 11	PET	PO20	90	2	前 230℃ 30 秒	-	-	-	CPP	①②④
比较例 12	PET	PO20	80	2	前 230℃ 30 秒	-	-	-	CPP	①②④
比较例 13	PET	PO20	70	2	前 230℃ 30 秒	-	-	-	CPP	①②④
比较例 14	PET	PO20	60	2	前 230℃ 30 秒	-	-	-	CPP	①②④
比较例 15	PET	山梨糖醇	80	2	前 230℃ 30 秒	-	-	-	CPP	①②④
比较例 16	PET	甘油	60	2	前 230℃ 30 秒	-	-	-	CPP	①②④
比较例 17	PET	可溶性淀粉	80	2	前 230℃ 30 秒	-	-	-	CPP	①②④
比较例 18	PET	PVA	70	2	前 230℃ 30 秒	-	-	-	CPP	①②④
比较例 19	PET	PO20	70	2	前 160℃ 15 分钟	-	-	-	CPP	①②④
比较例 20	PET	甘油	60		前 160℃ 15 分钟	-	-	-	CPP	①②④
比较例 21	O-Ny	PO20	80	2	前 180℃ 15 分钟	-	-	-	CPP	①②④
比较例 22	EVOH	-	-	-	-	ZnO	P*5	1.5/1	CPP	①③④
比较例 23	EVOH	-	-	-	-	MgO	-	-	CPP	①③④
比较例 24	PET	PO20	80	2	前 230℃ 30 秒	MgO	-	-	CPP	③①②
比较例 25	PET	-	-	-	-	SiO <sub>2</sub>	-	-	CPP	①②④

00.10.18

表 5

	氧透过度		耐水性	Ra( $\mu\text{m}$ )		金属化合物的存在比
	前*6	后*7		AFM	TEM	
实施例 19	0.2	0.2	○	0.015	0.06	1.56
实施例 20	<0.1	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
实施例 21	0.2	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
实施例 22	<0.1	0.4	○	0.015	0.06	1.56
实施例 23	0.2	0.2	○	0.015	0.06	1.56
实施例 24	0.2	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
实施例 25	0.1	0.1	○	0.015	0.06	1.56
实施例 26	0.2	0.5	○	0.015	0.06	1.56
实施例 27	<0.1	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
实施例 28	0.6	3.9	○	0.015	0.06	2.50
实施例 29	0.1	0.2	○	0.015	0.06	2.50
实施例 30	0.4	0.9	○	0.019	0.06	1.56
实施例 31	1.0	0.9	○	0.019	0.06	1.56
实施例 32	0.9	0.2	○	0.019	0.06	1.56
实施例 33	4.3	<0.1	○	0.015	0.06	2.50
实施例 34	<0.1	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
实施例 35	1.4	3	○	0.015	0.06	1.56
实施例 36	<0.1	<0.1	○	0.003	0.02	1.56
实施例 37	<0.1	1.2	○	0.003	0.02	1.56
实施例 38	<0.1	0.2	○	0.003	0.02	1.56
实施例 39	<0.1	<0.1	○	0.003	0.02	1.56
实施例 40	0.2	0.2	○	0.003	0.02	1.56
实施例 41	<0.1	<0.1	○	0.003	0.02	1.56
实施例 42	<0.1	3.5	○	0.003	0.02	1.56
实施例 43	0.2	0.5	○	0.003	0.02	1.56
实施例 44	0.3	0.1	○	0.003	0.02	1.56
实施例 45	0.3	0.1	○	0.003	0.02	1.56
实施例 46	0.4	0.1	○	0.003	0.02	1.56
实施例 47	4.3	<0.1	○	0.003	0.02	2.50
实施例 48	0.5	0.1	○	0.003	0.02	1.56
实施例 49	0.3	0.1	○	0.003	0.02	1.56
实施例 50	0.3	0.2	○	0.003	0.02	1.56

前\*6): 蒸汽处理前测定, 后\*7): 蒸汽处理后测定

表 6

	氧透过度		耐水性	Ra ( $\mu\text{m}$ )		金属化合物的存在比
	前*6	后*7		AFM	TEM	
实施例 51	0.3	0.1	○	0.003	0.02	1.56
实施例 52	0.6	4.0	○	0.003	0.02	2.50
实施例 53	0.2	0.2	○	0.003	0.02	2.50
实施例 54	0.4	0.9	○	0.004	0.02	1.56
实施例 55	0.5	1.0	○	0.004	0.02	1.56
实施例 56	0.3	1.0	○	0.003	0.02	1.56
实施例 57	0.3	1.0	○	0.003	0.02	1.56
实施例 58	<0.1	<0.1	○	0.003	0.02	1.56
比较例 11	13	50	○	-	-	0
比较例 12	1.0	14	○	-	-	0
比较例 13	0.5	20	○	-	-	0
比较例 14	0.9	40	○	-	-	0
比较例 15	3.5	14	○	-	-	0
比较例 16	40	100	○	-	-	0
比较例 17	1.0	14	○	-	-	0
比较例 18	0.4	15	○	-	-	0
比较例 19	122	140	○	-	-	0
比较例 20	77	130	○	-	-	0
比较例 21	30	110	○	-	-	0
比较例 22	6.2	47	○	0.003	0.02	0
比较例 23	5.9	47	○	0.015	0.06	0
比较例 24	1.0	14	○	0.015	0.02	0
比较例 25	1.0	14	○	0.001	0.0004	0

### 产业上利用的可能性

在涂布了金属化合物的场合下，大大改善了对氧气的阻气性。而且，涂布方法比真空蒸镀法简便，更价廉。此外，通过热处理赋予耐水性，获得了即使经过水洗阻气性也不会劣化的耐水性良好，且对氧具有较高的阻气性的阻气性薄膜。